

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200624

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 11-001380

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 06.01.1999

(72)Inventor : NAKANO HIDEYUKI
UKIYOU YOSHIO
HONMA TAKAHIKO
NORITAKE TATSUO
OKUDA NARUAKI
TAKEUCHI YOJI
KOBAYASHI TETSUO
SASAKI ITSUKI
MUKAI KAZUHIKO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a nonaqueous electrolyte secondary battery at low cost and secure superiority in cycle characteristics and safety against overcharging by providing a positive electrode using lithium-nickel complex oxide of regular laminar rock salt structure for a positive electrode active material and a negative electrode using graphitization retarding carbon for a negative electrode active material.

SOLUTION: Graphitization retarded carbon is used for a negative electrode active material.

Among the graphitization retarded carbons, phenol resin burned substance, furfuryl alcohol resin burned substance, polyacrylonitrile carbon fiber, pseudo-isotropic carbon are given. The graphitization retarded carbon is formed by burning, for example, organic compound. Among starting materials, conjugation type resin such as furfuryl alcohol resin, furfuranol resin, and furan resin and organic polymer compound such as cellulose and its derivative are given. Lithium-nickel complex oxide of regular laminar rock salt structure is used for a positive electrode active material and the stoichiometry of this substance is expressed by LiNiO_2 .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-200624

(P2000-200624A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z 5 H 0 0 3

4/02

4/02

C 5 H 0 1 4

4/58

4/58

D 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-1380

(22) 出願日

平成11年1月6日 (1999.1.6)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 中野 秀之

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 右京 良雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

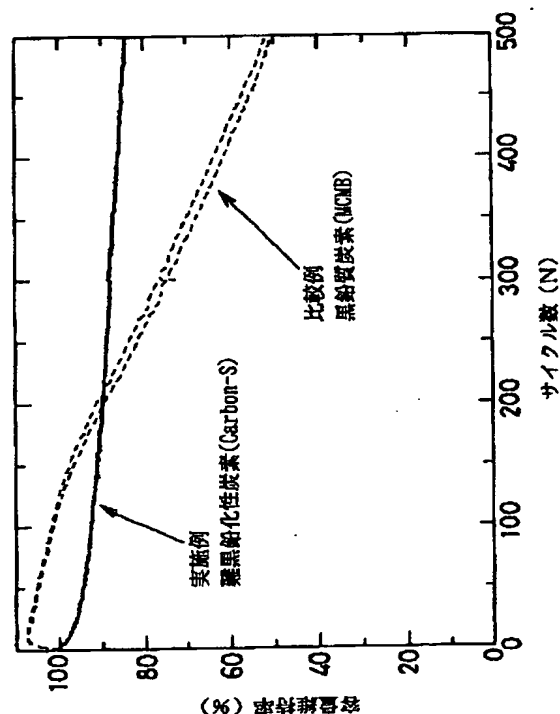
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安価であって、かつ、サイクル特性、特に高温下におけるサイクル特性に優れ、過充電時の安全性を確保できる非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解液二次電池を、規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた負極とによって構成させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた負極とを備えた非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記難黒鉛化性炭素は、X線回折法で得られる(002)面の面間隔が0.34nm以上であり、(002)面のC軸結晶子厚みが10.0nm以上である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記リチウムニッケル複合酸化物は、組成式 $LiNi_xM1_yM2_zO_2$ (M1はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種; M2はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種; $x+y+z=1$; $0.5 < x < 0.95$; $0.01 < y < 0.4$; $0.001 < z < 0.2$) で表される請求項1または請求項2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記組成式の中の前記M1がCoであり、M2がAlである請求項3に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 前記リチウムニッケル複合酸化物は、X線回折法における(003)面の回折ピークの強度 $I_{(003)}$ と(104)面の回折ピークの強度 $I_{(104)}$ との比が、

$$1.4 < I_{(003)} / I_{(104)} < 2.0$$

となる請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出現象を利用した非水電解液二次電池、特に、安価であってサイクル特性の良好な非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。リチウム二次電池では、正極にリチウム複合酸化物を用い、負極に炭素材料を用い、充放電に伴って両極へのリチウムイオンの吸蔵・放出を繰り返すロッキングチェア型の二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が最も多く用いられている。

【0003】 リチウムイオン二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、4V級の作動電圧が得られるものとして、層状岩塩構造 $LiCoO_2$ 、層状岩塩構造 $LiNiO_2$ 、スピネル構造 $LiMn_2O_4$ がよく知られている。これらの中でも、合成の容易である、最も高い

作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 $LiCoO_2$ を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】 ところが、 $LiCoO_2$ を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウムイオン二次電池コストを押し上げる大きな要因となっている。電気自動車用の電源として用いる場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な $LiCoO_2$ を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】 この $LiCoO_2$ に代わって期待されるのが、層状岩塩構造 $LiNiO_2$ である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においては $LiCoO_2$ と大差ないが実効容量(電池を構成した場合に実際取り出すことのできる容量)において優れるという利点から、大きな容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】 ところが、この $LiNiO_2$ は、実効容量が大きいことにより充放電に伴い多くのリチウムを吸蔵・放出するため、自身が大きな膨張・収縮を繰り返すことで結晶構造が崩壊しやすいという欠点がある。したがって、電池を構成した場合に、繰り返される充放電によって電池の放電容量が減少するという、いわゆるサイクル劣化が問題となる。特に、電池反応が活性化する高温下では一層劣化が進むことから、屋外放置される可能性のある電気自動車用電源としての用途の場合、高温下でのサイクル劣化の少ないことも二次電池に求められる重要な特性の一つとなる。

【0007】 従来、 $LiNiO_2$ を活物質とした正極に起因するサイクル劣化の問題を解決する手段として、P、B系化合物を $LiNiO_2$ の表面に被覆、あるいは正極内へ添加するもの(特開平7-142055等)、Niサイトの一部をBで置換するもの(特開平8-45509)、Liサイトの一部をアルカリ土類金属で置換するもの(特開平9-274917)等があった。しかし、他元素で被覆、置換等するものであるため、他元素によっては電池容量の低下、レート特性の悪化を併発するという問題を残し、また、これらの手段をもってしても実用的に満足のいくサイクル特性を有する二次電池を得ることは困難であった。

【0008】 また、 $LiNiO_2$ が実効容量が大きく容易にリチウムを取り出せることは、 $LiNiO_2$ を正極活物質に用いた二次電池が、過充電の状態となった場合に大量のリチウムイオンが負極に向かって放出されることにつながる。大量のリチウムイオンが放出された場合、負極活物質中に吸蔵しきれなくなったリチウムイオンが、負極表面に金属リチウムの形で析出し、デンドライトとして成長する。このデンドライトの析出は、正負

極間にあるセパレータを突き破り、電池の内部短絡を引き起こし、ひいては発火、電池の破裂にまでつながる可能性がある。つまり LiNiO_2 を正極活物質に用いた二次電池の場合、過充電による安全性をも十分に考慮する必要がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、正極活物質に LiNiO_2 を用いた二次電池において、サイクル劣化の主要因は、 LiNiO_2 へのリチウムイオンの吸蔵・放出に伴う結晶構造の崩壊にある。本発明者は、鋭意研究の結果、対向させる負極の活物質に適正な炭素材料を選択することによって、充放電時に LiNiO_2 に吸蔵・放出されるリチウムイオンの量を規制することができるという知見を得た。また、過充電時の負極表面へのデンドライトの析出についても、負極活物質となる炭素材料に適正な材料を選択することで解決できるという知見を得た。

【0010】本発明は、上記知見に基づくものであり、層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とし、適正な炭素材料を負極活物質に用いることにより、安価であって、かつ、サイクル特性に優れ、過充電時の安全性を確保できる非水電解液二次電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液二次電池は、規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた負極とを備えたことを特徴とする。本非水電解液二次電池の負極活物質として用いる難黒鉛化性炭素は、いわゆるハードカーボンと称されるものであり、ガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い炭素質材料である。この難黒鉛化性炭素は、一般的には、熱硬化性樹脂を炭素化して得られる材料であり、黒鉛化度が低く、さらに熱処理温度を高くしても黒鉛化構造が発達しない材料を意味する。

【0012】黒鉛質材料が炭素網間にあるステージにリチウムを吸蔵するのに対して、難黒鉛化性炭素には明確なステージが存在しないため、黒鉛質材料に比較してリチウムが吸蔵されるサイトを数多くもつと考えられる。そのため、難黒鉛化性炭素は、黒鉛質炭素に比較して理論容量の大きい負極を構成できることになる。ところが、実際の二次電池を構成した場合、リチウム吸蔵・放出反応の可逆性が低い（充放電効率が低い）ため、電池の実効放電容量は、黒鉛質炭素を負極活物質に用いた電池より小さいものとなる。言い換えれば、難黒鉛化性炭素は、電池の通常範囲の充放電においては黒鉛質炭素より少ない量のリチウムイオンしか可逆的に吸蔵・放出できないにもかかわらず、潜在的な（不可逆的な）リチウム吸蔵能力をもつ炭素材料である。

【0013】本発明の非水電解液二次電池では、負極活

物質として用いた場合の難黒鉛化性炭素の上記特性を利用するものである。つまり、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた非水電解液では、通常使用範囲の充放電時には、負極活物質側で正極活物質となるリチウムニッケル複合酸化物へのリチウムイオンの吸蔵・放出量を規制し、リチウムニッケル複合酸化物の大きな膨張・収縮に伴う結晶構造の崩壊を抑制するように作用する。そして、一旦過充電に陥った場合には、自らがもつ大きな不可逆のリチウム吸蔵能力によって、正極活物質から放出される大量のリチウムイオンを吸蔵し、負極表面への金属リチウムのデンドライトの析出を防止するように作用する。

【0014】本発明の非水電解液二次電池は、負極活物質となる難黒鉛化性炭素の上記作用により、安価な規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を有効に正極活物質として用いることができ、繰り返される充放電によっても放電容量が劣化の少なく、かつ、過充電時の安全性に優れた二次電池となる。また本発明の非水電解液二次電池では、正極活物質である規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物に、基本組成が LiNiO_2 で表されるものに対してNiサイトの一部を他元素で置換することによって、組成式 $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； M_2 はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 < x < 0.95$ ； $0.01 < y < 0.4$ ； $0.001 < z < 0.2$)で表されるものを用いることもできる。このように、Niサイトの一部を他元素で置換することで、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の安定化を図り、非水電解液二次電池のサイクル特性をより改善することが可能となる。

【0015】

【発明の実施の形態】〈負極活物質〉本発明の非水電解液二次電池において、負極活物質には難黒鉛化性炭素を用いる。用いることのできる難黒鉛化性炭素には、フェノール樹脂焼成体、フルフリルアルコール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素等が挙げられる。

【0016】難黒鉛化性炭素は、例えば、有機化合物を焼成することによって生成することができる。出発原料としては、フルフリルアルコール樹脂、フルフラノール樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン等の共役系樹脂、セルロースおよびその誘導体等の有機高分子系化合物等を挙げることができる。これらの出発物質を、例えば、窒素等の不活性ガス気流中にて $300 \sim 700^\circ\text{C}$ で炭化させた、後 $1 \sim 100^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で $900 \sim 1500^\circ\text{C}$ まで昇温し、到達温度にて $0 \sim 30$ 時間保持することによって、難黒鉛化性炭素を得ることができる。

【0017】本発明の非水電解液二次電池に使用する難黒鉛化性炭素は、X線回折法で得られる(002)面の面間隔が0.34nm以上であり、(002)面のC軸結晶子厚みが10.0nm以上であることが望ましい。この理由は、面間隔が0.34nm未満では炭素六角構造が発達した黒鉛化構造となるからであり、また、結晶子厚みが10.0nm未満では真密度が黒鉛の1/2以下となり、体積あたりの容量が低下するからである。

【0018】難黒鉛化性炭素の一例として、後の実施例で使用する難黒鉛化性炭素である、大阪瓦斯製Carbon-SのX線回折法による回折チャートを図1に掲げる。このCarbon-Sは、等方性ピッチ類を粉碎した後、900℃で炭素化させて得られた難黒鉛化性炭素である。なお、図1には、比較のため、黒鉛質炭素の一種であって、後の比較例において使用する黒鉛化メソフェーズ小球体である大阪瓦斯製MCMB25-28の回折チャートも掲げてある。

【0019】これらを、比較して判るように、難黒鉛化性炭素は、黒鉛質炭素のようなシャープなピークが存在しないことから、非晶質に近いものであることが確認できる。なお、チャート中の(002)面のピーク位置から解析することにより、本難黒鉛化性炭素は、(002)面の面間隔が0.38nmとなっていることが確認できる。

【0020】〈正極活物質〉本発明の非水電解液二次電池において、正極活物質には規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いる。この規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物は化学量論組成が LiNiO_2 で表される。上述したように層状岩塩構造の LiNiO_2 は、現在の非水電解液二次電池において主流となっている層状岩塩構造 LiCoO_2 と比較して、安価であることおよび放出することのできるリチウム量が多いことが利点である。

【0021】本発明の非水電解液二次電池においては、上記化学量論組成である LiNiO_2 あるいは化学量論組成に近いリチウムニッケル複合酸化物を用いることができる。また、このリチウムニッケル複合酸化物結晶構造の安定化を図り、よりサイクル劣化の少ない非水電解液を得るためには、Niサイトの一部を他の元素で置換した、組成式 $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； M_2 はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 < x < 0.95$ ； $0.01 < y < 0.4$ ； $0.001 < z < 0.2$)で表されるものを用いることが望ましい。これらの中でも、上記 M_1 がCoであり、 M_2 がAlである、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いるのがより望ましい。置換元素となるCoはNiに比べて酸化されにくいという性質を持ち、このCoを一部固溶させることにより、満充電時においても構造中に残

る LiCoO_2 によって層状構造の安定化を図るものであり、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造の安定化効果が高い。またAlは、過充電された場合等、過度に正極活物質が酸化された場合であっても、酸素の離脱を抑制するという役割を果たし、安全性向上効果が高い。

【0022】層状岩塩構造リチウム複合酸化物は、例えば、 Li_2O_3 と NiO の混合物を酸素中650~700℃焼成することにより、化学量論組成に近いものを合成することができる。また、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ で表されるものを合成する場合には、例えば、 LiOH 、 Ni(OH)_2 、 Co_2O_3 および Al_2O_3 を $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}=1:x:y:z$ に混合したものを、酸素雰囲気中800℃の温度下、8時間焼成することによって合成することができる。

【0023】また、リチウムニッケル複合酸化物は、X線回折法における(003)面による回折ピークの強度 $I_{(003)}$ と(104)面による回折ピークの強度 $I_{(104)}$ との比が、 $1.4 < I_{(003)}/I_{(104)} < 2.0$ となるものを用いるのが望ましい。 $I_{(003)}/I_{(104)}=2$ の場合は、LiとNiとが完全にオーダーされた状態となり、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ の値が1に近くなる程、LiとNiとがランダムに混合された構造となる。 $I_{(003)}/I_{(104)} > 1.4$ の場合は、80%以上オーダーされた状態と判断でき、活物質としての性能に優れるからである。

【0024】正極活物質として使用できるリチウムニッケル複合酸化物の一例として、後の実施例において使用する組成式 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表される富士化学社製のリチウムニッケル複合酸化物のX線回折法による回折チャートを図2に掲げる。なお、回折チャート中の(003)面および(104)面のピーク強度を比較することにより、このリチウムニッケル複合酸化物は $I_{(003)}/I_{(104)}$ の値が1.93であり、上記好適範囲に属するものであることが確認できる。

【0025】〈非水電解液二次電池の構成と製造〉本発明の非水電解液二次電池は、上記リチウムニッケル複合酸化物を活物質とした正極と、上記難黒鉛化性炭素を負極活物質とした負極とを主要構成要素とし、この正極および負極、この正極および負極との間に挟装されるセパレータ、非水電解液等を電池ケースに組付けることによって構成することができる。

【0026】正極は、正極活物質である上記リチウムニッケル複合酸化物の粉状体に導電材および結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。結着剤は、活物質粒子および導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすもの

でポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0027】負極は、負極活物質である上記難黒鉛化性炭素の粉状体に結着剤を混合し、溶剤として水を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。正極同様、結着剤には、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂を用いることができ、また、活物質、結着剤を分散させる溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0028】正極と負極とを対向させて二次電池を構成するのであるが、負極表面のデンドライトの析出を防止する等の理由から、正極よりも負極の容量を多くして電池を設計するのが望ましい。正極および負極の対極をLiとして取り出せる容量を基準として考えた場合、面積あたりの容量比（正負極面積容量比）が1.1~2.0となる範囲が好適である。この好適範囲となるように、正負極の活物質密度および正負極の合材層の塗工厚を決定するのが望ましい。

【0029】上記のように構成された正極および負極に挟装させるセパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。非水電解液は、電解質としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解させたものである。リチウム塩は有機溶媒に溶解することによって解離し、リチウムイオンとなって電解液中に存在する。使用できるリチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。これらのリチウム塩は、それぞれ単独で用いてもよく、また、これらのもののうち2種以上のものを併用することもできる。

【0030】リチウム塩を溶解させる有機溶媒には、非プロトン性の有機溶媒を用いる。例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルあるいは鎖状エーテル等の1種または2種以上からなる混合溶媒を用いることができる。環状カーボネートの例示としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等が、鎖状カーボネートの例示としてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が、環状エステルの例示としてはガンマブチラクトン、ガンマバレラクトン等が、環状エーテルの例示としてはテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等が、鎖状エーテルの例示としてはジメトキシエ

タン、エチレングリコールジメチルエーテル等がそれぞれ挙げられる。これらのもののうちいずれか1種を単独で用いることも、また2種以上を混合させて用いることもできる。

【0031】上記電解質となるリチウム塩および有機溶媒は、HF等の遊離酸の生成を防止すべく、充分に脱水された状態で混合されるのが好ましく。また、電解液中の電解質濃度は、内部抵抗を小さくするため、少なくとも0.1M以上とするのが好ましく、通常の水電解液二次電池においては、0.2~1.5Mとするのがさらに好ましい。

【0032】以上のものを構成要素とする非水電解液二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとして行うことができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極と負極との間にセパレータを挟装させ、正極、負極を交互に積層するあるいはロール状に捲回する等して電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して二次電池が完成させられる。

【0033】

【実施例】上記実施形態に基づき、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた負極とを備えた18650型円筒形二次電池を、実施例として作製した。さらに、この二次電池と比較すべく、負極活物質に黒鉛質炭素を負極活物質として用いた二次電池を、比較例として作製した。そして、実施例および比較例の二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、両者の二次電池のサイクル特性について評価した。以下に、これらについて説明する。

【0034】〈実施例の非水電解液二次電池〉本二次電池は、正極活物質に $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （富士化学社製）に用い、負極活物質に難黒鉛化性炭素（Carbon-S：大阪瓦斯製）を用いた二次電池である。本二次電池の正極は以下のように作製した。まず、85重量部の上記 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に導電材としてアセチレンブラック（HS-100：電気化学工業製）を5重量部混合した粉末に、結着剤となる12%ポリフッ化ビニリデン（PVDF）/N-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液を、PVDF固形分が5重量部となるように混合し、さらに適量のNMPを添加して粘度調整し、ペースト状の正極合材を得た。次に、この正極合材を、正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、正極合材層における活物質密度が2.3 g/cm^3 となるまで圧縮成形して、シート状の正極とした。

【0035】負極は、以下のように作製した。まず、95重量部の上記難黒鉛化性炭素に、正極同様、結着剤となる12%PVDF/NMP溶液を、PVDF固形分が

5重量部となるように混合し、さらに適量のNMPを添加して粘度調整し、ペースト状の負極合材を得た。次に、この負極合材を、負極集電体となる厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、乾燥後、負極合材層における活物質密度が $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ となるまで圧縮成形して、シート状の負極とした。なお、正極および負極合材層は、予め求めておいた正極および負極活物質の容量に基づいて、上述した正負極面積容量比が1.5となるような厚さに形成した。

【0036】上記正極および負極を、厚さ $22\mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータを介して捲回し、ロール状の電極体を構成させた。この電極体を18650型電池缶に挿設し、非水電解液を注入して電極体中含浸させた後、電池缶を封口して二次電池の組付けを完了させた。なお、非水電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させたものを用いた。

【0037】〈比較例の非水電解液二次電池〉本二次電池は、正極活物質に、実施例の場合と同様、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （富士化学社製）を用い、負極活物質には、実施例の場合と異なり、黒鉛化メソフェーズ小球体（MCMB25-28：大阪瓦斯製）を用いた二次電池である。

【0038】本二次電池の正極は、実施例の場合と同様に作製した。負極は、95重量部の上記MCMBに結着剤となる12%PVDF/NMP溶液をPVDF固形分が5重量部となるように混合して得た負極合材を、実施例の場合と同様に、銅箔製集電体表面に塗工し、活物質密度が $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ となるまで圧縮成形して作製した。正負極面積容量比についても、実施例の場合と同様、1.5とした。この正極および負極を、実施例の場合と同様な工程にて電池の組付けを完了させた。なお、セパレータ、非水電解液、電池缶等の負極を除く他の構成要素については、実施例のものと同一とした。

*【0039】〈サイクル特性の評価〉実施例および比較例の二次電池に対して、充放電サイクル試験を行いサイクル特性を評価した。実施例の二次電池に対しての試験は以下のように行った。まず、試験に先立ち、コンディショニングとして、 20°C の恒温槽内で、 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で4.1Vまで充電し、10分間休止後、 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で2.5Vまでの放電を行った。次いで、放電状態で3日間、 20°C の恒温槽内に保存した後、充放電サイクル試験に供した。充放電サイクル試験は、一般に電池の使用温度の上限と想定される 60°C の高温下にて行った。充放電サイクル試験の条件は、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で4.1Vまで充電し、10分間休止後、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で2.5Vまで行う放電を、1サイクルとし、これを500サイクルまで行うものとした。

【0040】比較例の二次電池に対しても、同様の充放電サイクル試験を行った。但し、実施例の難黒鉛化性炭素より酸化還元電位が約0.5V高いという理由から、コンディショニングおよび充放電サイクル試験における放電終止電圧を3.0Vとし、4.1V-3.0Vの間で充放電を行うものとした。なお、実施例および比較例のいずれの二次電池に対しても、2つの電池に対して試験を行い評価した。

【0041】充放電サイクル試験の結果について、実施例および比較例の二次電池の、正極活物質単位重量あたりの放電容量の変化を図3に、初期放電容量（1サイクル目の放電容量）を100%とした場合の容量維持率の変化を図4に、それぞれ示す。さらに、実施例および比較例のそれぞれの二次電池について、初期放電容量を100%とした場合の、1~100サイクルまでのサイクルあたりの平均容量劣化率と、101~500サイクルまでのサイクルあたりの平均容量劣化率とを、下記表1に示す。

【0042】

【表1】

	負極活物質	平均容量劣化率（%/サイクル）	
		1~100サイクル	101~500サイクル
実施例	難黒鉛化性炭素	0.1	0.02
比較例	MCMB	0.06	0.13

図3に示すように、比較例の二次電池は初期放電容量が約 $150\text{mAh}/\text{g}$ あるのに対して、実施例の二次電池は初期放電容量が約 $120\text{mAh}/\text{g}$ と小さい、これは、負極活物質である難黒鉛化性炭素が不可逆的にリチウムを吸蔵する能力が大きい（不可逆容量が大きい）ことに起因するものである。ところが、約350サイクル

目以降では逆転し、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた実施例の二次電池のほうが放電容量が大きくなることが判る。

【0043】図4に示す容量維持率の変化に着目すれば、比較例の二次電池は約10サイクルまで容量の増加が確認され、それ以降においては上に凸状の曲線を描き

ながら劣化する様子が確認できる。これに対して実施例の二次電池では、サイクル当初で容量劣化が若干大きいものの、ほとんど一定のごく小さい割合でしか容量劣化しないことが確認できる。これを、表4が示す平均容量劣化率で明らかにすれば、比較例の二次電池では、100サイクルまでの劣化率が0.06%と小さく、以降のサイクルでは0.13%と大きな値を示しているのに対して、実施例の二次電池では、100サイクルまでの劣化率が0.1%と比較的大きく、以降のサイクルでは0.02%と極めて小さな値を示していることが判る。

【0044】以上の結果を総合すれば、正極活物質にリチウムニッケル複合酸化物を用いた非水電解液二次電池においては、負極活物質に黒鉛質炭素を用いた二次電池よりも、難黒鉛化性炭素を用いた二次電池のほうが、ある程度長期的に見た場合、サイクル特性に優れており、より実用的な二次電池であるといえる。また、充放電サイクル試験を、電池の実使用上限温度と見込まれる60℃という温度で行っていることから、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた二次電池は、高温サイクル特性に優れた二次電池であるといえる。

【0045】

【発明の効果】本発明は、非水電解液二次電池を、規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質に用いた正極と、難黒鉛化性炭素を負極活物質に用いた負極とで構成させるものである。このような構成としたことで、本発明の非水電解液二次電池は、従来の主流であるリチウムコバルト複合酸化物を正極活物質に用いた二次電池より安価な二次電池となり、また、サイクル特性、特に高温下でのサイクル特性が良好であつて、かつ、過充電時の安全性にも優れた二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

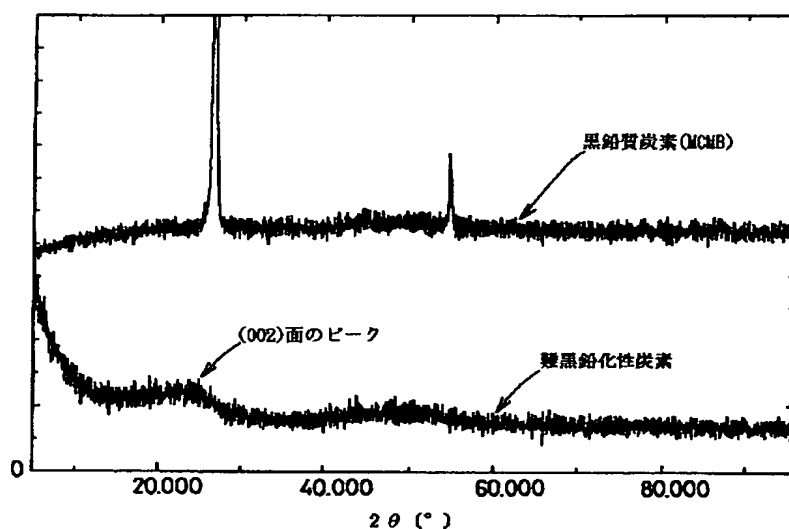
【図1】 難黒鉛化性炭素および黒鉛質炭素のX線回折法による回折チャートを示す。

【図2】 規則配列層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物のX線回折法による回折チャートを示す。

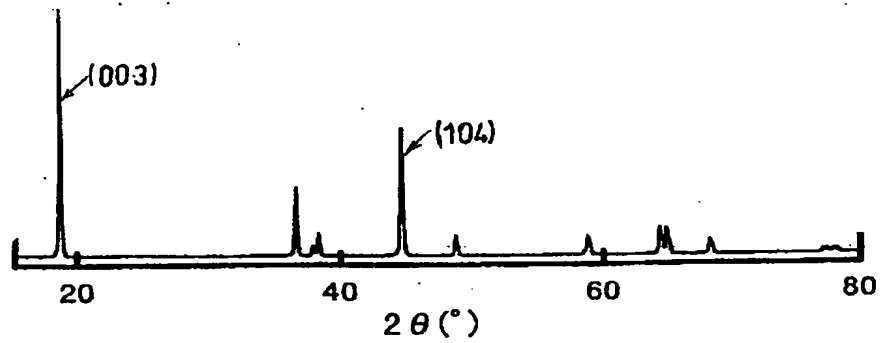
【図3】 実施例および比較例の二次電池の正極活物質単位重量あたりの放電容量の変化を示す。

【図4】 実施例および比較例の二次電池の容量維持率の変化を示す。

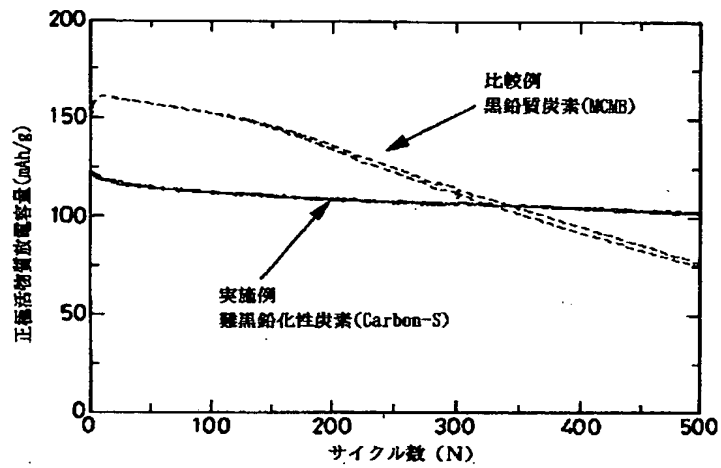
【図1】



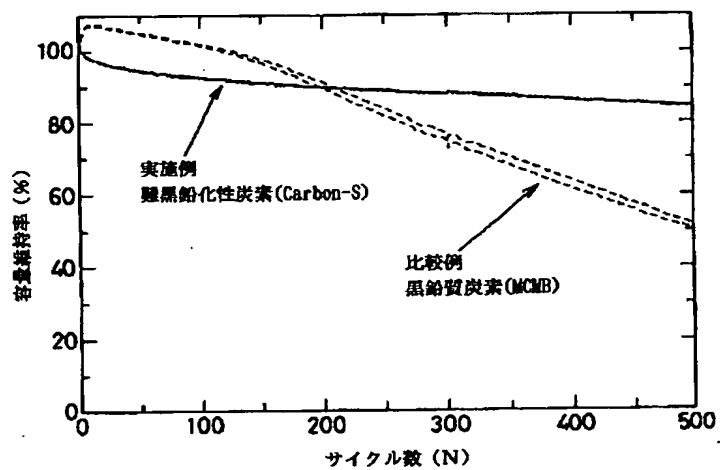
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 本間 隆彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 則竹 達夫
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 奥田 匠昭
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 竹内 要二
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 小林 哲郎
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 佐々木 巖
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 向 和彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1株式会社豊田中央研究所内
Fターム(参考) 5H003 AA04 AA10 BB01 BB05 BC06
BD00 BD03
5H014 AA02 EE08 EE10 HH00 HH01
5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL06 AM01
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 DJ17 HJ02 HJ04
HJ13